



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 256 151 A1

4(51) C 23 C 16/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 23 C / 267 945 5

(22) 03.10.84

(44) 27.04.88

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, Jena, 6900, DD

(72) Göbel, Roland; Tiller, Hans-Jürgen, Dr. sc.; Magnus, Brigitte; Sachse, Renate, DD

(54) Verfahren zur Erzeugung von Oberflächenschichten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen mittels einer Flamme. Sie ist zur Herstellung von Schichten mit sehr unterschiedlicher Morphologie, z. B. als fest haftende Schichten, aber auch hochdispers pulvrig geeignet. Das Verfahren ist in dieser Hinsicht leicht variierbar. Die Aufgabe der Erfindung, die Palette der Schichtbildungspartner zu erweitern, wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß einem Flüssiggas eine metallorganische Verbindung zugemischt wird, die zusammen mit dem Flüssiggas in einer Flamme zur Verbrennung gebracht wird und dabei auf einer diese Flamme begrenzenden Oberfläche als Oxidschicht niedergeschlagen wird. Die gewünschte Morphologie kann durch eine entsprechende Wahl des Mischungsverhältnisses beeinflußt werden. Das Gemisch kann vorbereitet der Flamme zugeführt werden oder die Mischung kann erst in der Flamme erfolgen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Erzeugung von Oberflächenschichten guter Haftfestigkeit oder hochdispersiver Struktur, **dadurch gekennzeichnet**, daß einem Flüssiggas eine metallorganische Verbindung zugemischt wird, die zusammen mit dem Flüssiggas in einer Flamme zur Verbrennung gebracht wird und dabei auf einer diese Flamme begrenzenden Oberfläche als festhaftende oder hochdispersive Oxidschicht niedergeschlagen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wahl des Mischungsverhältnisses der beiden Komponenten Flüssiggas und metallorganische Verbindung zur Einstellung der Morphologie der entstehenden Schicht von einer festhaftenden bis zu einer hochdispersiven Schicht dient.
3. Verfahren nach Punkt 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein vorliegendes Gemisch aus Flüssiggas und metallorganischer Verbindung der Flamme zugeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponenten Flüssiggas und metallorganische Verbindung kurz vor der Verbrennung zusammengeführt werden.
5. Verfahren nach Punkt 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponenten Flüssiggas und metallorganische Verbindung in der Flamme zusammengeführt werden.
6. Verfahren nach Punkt 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Variation des Mischungsverhältnisses den beiden Komponenten Flüssiggas und metallorganische Verbindung eine morphologische Veränderung während des Aufwachsens der Schicht gewährleistet.
7. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Flüssiggas vorzugsweise Butan, Gasolin oder Benzin verwendet werden.
8. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die metallorganische Verbindung eine Si-organische Verbindung, wie z. b. Tetraethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan ist.
9. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die metallorganische Verbindung eine Titanverbindung ist.
10. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die metallorganische Verbindung eine Aluminiumverbindung ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen mittels einer Flamme. Sie bezieht sich auf die Herstellung von Oberflächenschichten, die z.B. optisch aktiv sein können, Korrosionsschutzaufgaben dienen oder Haftmitteleigenschaften aufweisen können.

Die Oberflächenschichten können mit sehr unterschiedlicher Morphologie, z.B. als fest haftende Schichten, aber auch als hochdisperse pulvrige Schichten aufgebracht werden.

Die Wahl der zu beschichtenden Materialien hängt allein davon ab, ob ihre Oberfläche genügend widerstandsfähig gegen die Flammentemperatur ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung als festhaftende Schicht

Die Herstellung von SiO_2 -Oberflächenschichten auf unterschiedlichen Oberflächen mittels pyrolytischer Verfahren ist bekannt (GEFFCKEN, W., Glastechnische Berichte, 24. Jahrgang, Juni 1951, Heft 6). Das gleiche gilt für die Herstellung feindisperser pulvriger Schichten (KLOEPFNER, H., Ger. Pats. 762,723; 830,786; 1942). Es wird dabei in einen Gasstrom, der aus einem im wesentlichen für die gute Verbrennung dienenden Trägergas besteht, ein zweiter Gasstrom gemischt, der eine Metallverbindung enthält, die bei der Verbrennung mit dem Sauerstoff der Flamme das entsprechende Oxid, z. B. als Niederschlag auf einer mit der Flamme in Berührung gebrachten Oberfläche liefert. Dieses Verfahren der Zumischung über eine Gasphase machen eine zum Teil sehr aufwendige apparative Verfahrenstechnik notwendig, da die Komponenten meist flüssig vorliegen und erst in die Gasphase überführt werden müssen. Damit wird eine Steuerung des Dampfdruckes erforderlich, weil darüber die Zusammensetzung des Gemisches in der Flamme bestimmt wird. Reproduzierbare Verhältnisse sind nur mit sehr aufwendigen Steuersystemen, auch hinsichtlich eventuell notwendiger Heiz- oder Kühleinrichtungen zur Einstellung des Dampfdruckes zu erreichen.

Hinzu kommt, daß eine Reihe metallorganischer Verbindungen in gasförmigem Zustand an der Luft bzw. gegenüber Feuchtigkeit nicht stabil sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein einfach zu handhabendes und im Hinblick auf die Struktur des Ergebnisses leicht zu variierendes Verfahren zur Schichterzeugung auf der Oberfläche unterschiedlicher Materialien.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die zur pyrolytischen Erzeugung von Oberflächenschichten denkbare Palette von Schichtbildungspartnern auf solche zu erweitern, die mit bekannten Verfahren aufgrund ihrer Luftempfindlichkeit nicht verarbeitbar sind und gleichzeitig die Abhängigkeit von deren Dampfdruck zu beseitigen.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt mit einem Verfahren zur Erzeugung von Oberflächenschichten guter Haftfestigkeit oder hochdisperser Struktur erfindungsgemäß dadurch, daß einem Flüssiggas eine metallorganische Verbindung zugemischt wird, die zusammen mit dem Flüssiggas in einer Flamme zur Verbrennung gebracht wird und dabei auf einer diese Flamme begrenzenden Oberfläche als festhaftende oder hochdisperse Oxidschicht niedergeschlagen wird.

Dabei kann vorteilhafterweise die Wahl des Mischungsverhältnisses der beiden Komponenten Flüssiggas und metallorganische Verbindung zur Einstellung der Morphologie der entstehenden Schicht von einer festhaftenden bis zu einer hochdispersen Schicht verwendet werden. Die Schichten können, was ihre Morphologie betrifft, nach einem statischen oder einem dynamischen Verfahren aufgebracht werden. Im ersten Fall liegt die Mischung von Flüssiggas und metallorganischer Verbindung bereits vor und wird, etwa aus einem Vorratsgefäß, der Flamme zugeführt.

Im zweiten Fall werden die Komponenten Flüssiggas und metallorganische Verbindung kurz vor der Verbrennung oder in der Flamme zusammengeführt.

Durch die Veränderung des Mischungsverhältnisses während des Aufwachsens der Schicht können Schichtbereiche unterschiedlicher Schichttiefe mit unterschiedlichen Schichteigenschaften ausgestattet werden.

Für die Durchführung des Verfahrens kann als Flüssiggas vorzugsweise Butan, Gasolin oder Benzin verwendet werden.

Vorteilhaft ist die Verwendung Si-organischer Verbindungen, z. B. Tetraethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Triethoxymethylsilan, Tetramethoxysilan.

Mit dem gleichen Erfolg können aber auch Titan- oder Aluminiumverbindungen eingesetzt werden.

Eine Entmischung der Komponenten erfolgt nicht. Da die Mischung in flüssigem Zustand in die Flamme gebracht wird, fallen sogar Bedenken hinsichtlich sehr unterschiedlicher Dampfdruckwerte der beiden Komponenten weg.

Voraussetzung ist nur die Anwendung eines Brennersystems, das die Einbringung des flüssigen Gemisches als Strahl in die Flamme garantiert.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können auf der Oberfläche unterschiedlichster Materialien entweder feste glasartige Schichten oder alle Zwischenstadien bis zu pulvrigen Niederschlägen erzeugt werden.

Ausführungsbeispiel

Die beiden extremen Möglichkeiten, feste oder pulvrige Schichten sollen an zwei Ausführungsbeispielen erläutert werden.

Mischt man zu der Flüssigkeit Katalyt bzw. Gasolin 2% Tetraethoxysilan und bringt dieses Gemisch zur Verbrennung, wobei die Flamme auf eine Materialoberfläche gerichtet wird, dann entsteht auf dieser Oberfläche eine sehr feste, gut haftende Oxidschicht.

Wir der prozentuale Anteil des Tetraethoxysilans auf 5 bis 10% erhöht, entsteht auf der Materialoberfläche ein feindisperser Oxidniederschlag.



P.B.5818 - Patentlaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
☎ +31 70 340 2040
TX 31651 epo nl
FAX +31 70 340 3016

**Europäisches
Patentamt**

Zweigstelle
in Den Haag
Recherchen-
abteilung

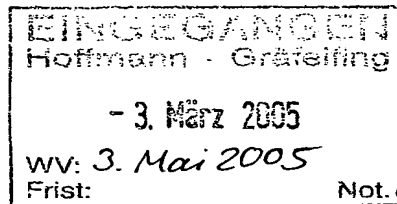
**European
Patent Office**

Branch at
The Hague
Search
division

**Office européen
des brevets**

Département à
La Haye
Division de la
recherche

Hoffmann, Eckart, Dipl.-Ing.
Patentanwalt,
Bahnhofstrasse 103
82166 Gräfelfing
ALLEMAGNE



Datum/Date

03.03.05

Zeichen/Ref./Réf.

A4/74879 WO EP

Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°.

03703279.4-1214-JP0301356

Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire

Mori, Yasuhiro

COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.





DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	DE 100 18 223 A1 (NANO GATE GMBH) 19 April 2001 (2001-04-19) * claims 1,10-15,27 * * page 2, line 51 - line 67 * * page 3, line 20 - line 32 * * examples 1,3 * -----	1,2,4, 12-19	C23C16/00 C08J7/00
X	DE 199 05 697 A1 (GOEBEL, ROLAND) 17 August 2000 (2000-08-17) * claims 1-4 * * column 1, line 65 - column 2, line 3 * -----	1-4,12, 14,16,17	
A	DD 256 151 A (FRIEDRICH SCHILLER UNIVERSITÄT JENA) 27 April 1988 (1988-04-27) * claims 1,8-10 * -----	1,2	
P,X	FR 2 820 805 A (CEBAL SA) 16 August 2002 (2002-08-16) * claims 1,8-11 * -----	1,2	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
			B05D C08J B29C C23C
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
Place of search The Hague		Date of completion of the search 22 February 2005	Examiner Hallemeeesch, A
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons ----- & : member of the same patent family, corresponding document	

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 03 70 3279

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

22-02-2005

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 10018223	A1	19-04-2001	AU	7643400 A	10-04-2001
			WO	0117694 A2	15-03-2001
			DE	10082633 D2	13-12-2001
			EP	1227894 A2	07-08-2002
			AU	7643200 A	10-04-2001
			AU	7643300 A	30-04-2001
			WO	0118321 A1	15-03-2001
			WO	0123101 A2	05-04-2001
			DE	10082678 D2	21-11-2002
			DE	10082916 D2	21-03-2002
			EP	1230037 A2	14-08-2002
DE 19905697	A1	17-08-2000	NONE		
DD 256151	A	27-04-1988	DD	256151 A1	27-04-1988
			DD	256151 B5	18-05-1995
FR 2820805	A	16-08-2002	FR	2820805 A1	16-08-2002

5

Abstract:

The invention concerns a process for coating surfaces by means of a flame. It is suitable for the production of layers involving very different morphology, for example in the form of firmly adhering layers, but also in
10 highly dispersed powder form. The process can be easily varied in that respect. The object of the invention, namely expanding the range of layer formation partners, is attained in accordance with the invention in that there is added to a liquid gas a metallorganic compound which is caused to undergo combustion together with the liquid gas in a flame and in that case
15 is deposited on a surface delimiting that flame, in the form of an oxide layer. The desired morphology can be influenced by a suitable choice of the mixture ratios. The mixture can be supplied to the flame in prepared form or the mixing operation can only take place in the flame.

20 CLAIMS

1. A process for producing surface layers of good adhesive strength or highly disperse structure. characterised in that there is added to a liquid gas a metallorganic compound which is caused to undergo combustion
25 together with the liquid gas in a flame and in that operation is deposited on a surface delimiting said flame in the form of a firmly adhering or highly disperse oxide layer.

2. A process according to point 1 characterised in that the choice of
30 the mixing ratios of the two components liquid gas and metallorganic compound serves for adjusting the morphology of the resulting layer from a firmly adhering to a highly disperse layer.

3. A process according to point 2 characterised in that an existing
35 mixture of liquid gas and metallorganic compound is fed to the flame.

有12
全12

242

4.2

4. A process according to point 2 characterised in that the components liquid gas and metallorganic compound are brought together shortly before combustion.

5

5. A process according to point 2 characterised in that the components liquid gas and metallorganic compound are brought together in the flame.

10

6. A process according to point 4 or point 5 characterised in that the variation in the mixing ratio of the two components liquid gas and metallorganic compound ensures a morphological change during growth of the layer.

15

7. A process according to point 1 characterised in that preferably butane, petroleum spirit or benzene are used as the liquid gas.

8. A process according to point 1 characterised in that the metallorganic compound is an Si-organic compound such as for example tetraethoxy silane or vinyl triethoxy silane.

20

(78°C)

9. A process according to point 1 characterised in that the metallorganic compound is a titanium compound.

25

10. A process according to point 1 characterised in that the metallorganic compound is an aluminium compound.

Field of use of the invention

The invention concerns a process of coating surfaces by means of a flame. It relates to the production of surface layers which for example can be optically active, which serve for corrosion protection purposes or which can have bonding properties.

30

The surface layers can be applied with very different morphologies, for example in the form of firmly adhering layers, but also in the form of highly disperse powder layers.

The choice of the materials to be coated depends solely on whether
5 the surface thereof is sufficiently resistant to the flame temperature.

Characteristics of the known technical solution as a firmly adhering layer.

The production of SiO_2 surface layers on different surfaces by means of pyrolytic processes is known (GEFFCKEN, W, Glastechnische Berichte, 10 24th edition, June 1951, issue 6). The same applies for the production of finely disperse powder layers (KLOEPFNER, H, Ger Pats 762, 723; 830, 786; 1942). That case involves mixing into a gas flow which comprises a carrier gas which essentially serves for good combustion, a second gas flow containing a metal compound which upon combustion with the oxygen of
15 the flame, supplies the corresponding oxide, for example in the form of a deposit on a surface which is brought into contact with the flame. That process involving addition by way of a gaseous phase requires apparatus process engineering which is in part highly expensive as the components are generally in liquid form and first have to be converted into the gaseous
20 phase. That requires control of the vapour pressure because the composition of the mixture in the flame is determined by way thereof. Reproducible results can be achieved only with very complicated and expensive control systems, including in regard to heating and cooling devices which are possibly necessary, for adjusting the vapour pressure.

25 Added to that is the fact that a series of metallorganic compounds in the gaseous state are not stable in air or in relation to moisture.

Aim of the invention

The aim of the invention is to provide a process for layer production
30 on the surface of different materials, which is easy to handle and which is easy to vary in regard to the structure of the result.

Statement of the essence of the invention

The object of the invention is to expand the range of layer formation partners, which can be envisaged for the pyrolytic production of surface layers, to those which cannot be processed with known processes by virtue of their air sensitivity, and at the same time to eliminate the dependency on the vapour pressure thereof.

That object is attained by a process for producing surface layers with good adhesive strength or highly disperse structure, in accordance with the invention, in that there is added to a liquid gas a metallorganic compound which is subjected to combustion together with the liquid gas in a flame and in that case is deposited on a surface delimiting that flame in the form of a firmly adhering or highly disperse oxide layer.

In that respect advantageously the choice of the mixing ratio of the two components liquid gas and metallorganic compound can be used for adjusting the morphology of the resulting layer from a firmly adhering layer to a highly disperse layer. As regards their morphology, the layers can be applied in accordance with a static or a dynamic process. In the former case the mixture of liquid gas and metallorganic compound is already present and is fed to the flame for example from a supply vessel.

In the second case the components liquid gas and metallorganic compound are brought together shortly before combustion or in the flame.

Altering the mixing ratio during growth of the layer makes it possible to provide layer regions involving a differing layer depth with different layer properties.

For carrying out the process, the liquid gas used can preferably be butane, petroleum spirit or benzene.

It is advantageous to use Si-organic compounds, for example tetraethoxy silane, vinyl triethoxy silane, triethoxy methyl silane and tetramethoxy silane.

However titanium or aluminium compounds can also be used with the same success.

The components do not separate out in the mixture. As the mixture is put into the flame in the liquid state, even problems in regard to very

different vapour pressure values in respect of the two components are eliminated.

The only prerequisite is the use of a burner system which guarantees that the liquid mixture is introduced into the flame, in the form of a jet.

- 5 The process according to the invention makes it possible to produce either solid glass-like layers or all intermediate stages as far as powder deposits, on the surface of the most widely varying materials.

Embodiment by way of example

- 10 The two extreme possibilities, solid or powder layers, will be described by means of two embodiments.

- 2% tetraethoxy silane is added to the liquid catalytic gasoline or petroleum spirit and that mixture is caused to burn, the flame being directed on to a material surface, and then a very firm, strongly adhering
15 oxide layer is produced.

 If the percentage proportion of the tetraethoxy silane is increased to 5 to 10%, a finely disperse oxide deposit is produced on the material surface.

20

25